

H. KANEKO et al. 10/650,919  
Filed 8/29/03  
Birch, Stewart, Kolosch & Birch  
703/205-8000  
1188-115 P

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 8 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 5 4 8 3 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 5 4 8 3 9 ]

出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

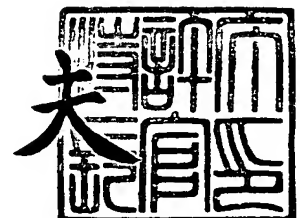
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 3 年 9 月 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 9 2 3



PATENT  
1188-0115P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hideyuki KANEKO et al. Conf.: 7975  
Appl. No.: 10/650,919 Group: Unassigned  
Filed: August 29, 2003 Examiner: UNASSIGNED  
For: POLYOLEFIN MACROMONOMER, GRAFT POLYMER OBTAINED  
FROM THE POLYOLEFIN MACROMONOMER, AND USE THEREOF

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

JUN 22 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):


<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-254839	August 30, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
\_\_\_\_\_  
Marc S. Weiner, #32,181  
P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

MSW/sh  
1188-0115P

Attachment(s)

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001474

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00  
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 金子 英之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 古城 真一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 松尾 真吾

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 川原 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 松木 智昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 柏 典夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

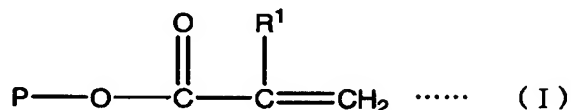
## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィンマクロモノマーおよびその製造法

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表される、ポリオレフィン鎖 P の末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー。

## 【化 1】

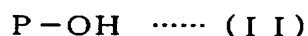


〔式 (I) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基であり、P は  $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$  ( $\text{R}^2$  は炭素原子数が 1 ～ 20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である〕

【請求項 2】 下記工程 (A) および (B) を順次実施することからなる、請求項 1 記載のポリオレフィンマクロモノマーの製造法。

工程 (A) ; 下記一般式 (II) で表される、ポリオレフィン鎖 P の末端に水酸基を有するポリオレフィンを製造する工程。

## 【化 2】



(式 (II) 中の P は、一般式 (I) における P の定義と同一である)

工程 (B) ; 前記工程 (A) で得られたポリオレフィン鎖 P の末端水酸基をアクリロイル基またはメタクリロイル基に変換する工程。

【請求項 3】 上記ポリオレフィン鎖 P の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 1.5 以上である請求項 1 または 2 に記載のポリオレフィンマクロモノマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリロイル基またはメタクリロイル基を末端に有するポリオレフィンマクロモノマーおよびその製造法に関する。

## 【0002】

**【従来の技術】**

ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィンは、軽量かつ安価な上に、優れた物性と加工性を持つという特性を有する反面、印刷性、塗装性、耐熱性、耐衝撃性および他の極性を有するポリマーとの相溶性などの高機能性を付与するという観点ではその高い化学的安定性が妨げとなっている。この欠点を補い、ポリオレフィンに機能性を持たせる方法として、例えばラジカル重合法によりオレフィンと酢酸ビニル、メタクリル酸エステルなどの極性モノマーを共重合する方法や、過酸化物の存在下にポリオレフィンに無水マレイン酸などの極性モノマーをグラフトさせる方法が知られている。しかしながら、これらの方法は得られるポリマー中におけるポリオレフィン部分の構造を精密に制御することが困難であり、ポリオレフィン本来の優れた物性を保持するには不十分であった。

**【0003】**

構造が精密に制御されたポリオレフィン部分を有し、かつポリオレフィンのみでは発現し得ない機能を有するポリマーを製造する手段の一つとして、末端に重合性のビニル結合を有するポリオレフィンマクロモノマーを用い、それを単独重合あるいは官能基を持った様々なビニルモノマーと共重合させることによりポリオレフィン側鎖を有するグラフトポリマーとする方法が考えられる。このようなグラフトポリマーを合成するためのポリオレフィンマクロモノマーを製造する方法としては、例えば特開平6-329720号公報には、リビング重合法を利用して合成したポリエチレンの末端に重合性のアクリロイル基またはメタクリロイル基を導入する方法が記載されている。また、特開平8-176354号公報、特開平8-176415号公報には、リビング重合法を利用して合成したポリプロピレン系重合体の末端に重合性のスチリル基を導入する方法が開示されている。

**【0004】**

前述のリビング重合を用いた方法では、一つの触媒活性点から一本の重合体しか得られず、ポリオレフィンの分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は約1になる。しかしながら生産性の点からは一つの触媒活性点から得られる重合体の数は多いほど好

ましく、重合体の成形加工面からはポリオレフィンの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は大きいことが好ましい。したがって、リビング重合の利用は工業的な量産を考えると経済的に十分満足すべき方法とはいえない。しかも、特開平 6-329720 号公報に記載の方法ではアルキルリチウムを用いたアニオン重合法を利用しているため、マクロモノマーとして製造できるポリオレフィンは最大で 1000 量体程度の比較的分子量のポリエチレンであり、また、特開平 8-176354 号公報に記載の方法ではオレフィン重合触媒として特定の構造を有するバナジウム化合物を用いるために製造できるポリオレフィンの種類はポリプロピレン系重合体に限られている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

かかる現状において本発明者らは、生産性に優れ、様々な  $\alpha$ -オレフィンの単独重合体あるいは共重合体から成り、かつ広範な分子量領域をカバーし得るポリオレフィンマクロモノマーを開発すべく鋭意検討した結果、ポリオレフィン製造用触媒として工業的に広く用いられている固体状チタン触媒やメタロセン触媒などに代表される遷移金属化合物を成分として含有する配位重合触媒により製造したポリオレフィンの末端に水酸基を導入し、さらにアクリロイル基またはメタクリロイル基を導入する方法を見出し、新規なポリオレフィンマクロモノマーを工業的に有利な方法で製造する製造法を発明するに至った。

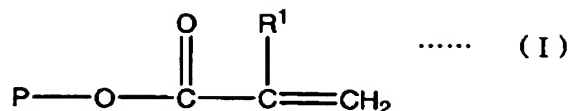
#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

以下、本発明に係るポリオレフィンマクロモノマーの製造法について具体的に説明する。本発明に係る下記一般式 (I) で表される、ポリオレフィン鎖 P の末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー。

#### 【0007】

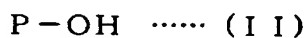
## 【化3】



〔式 (I) 中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{P}$ は $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$  ( $\text{R}^2$ は炭素原子数が1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子)で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である〕は、下記一般式 (II) で表される、ポリオレフィン鎖 $\text{P}$ の末端に水酸基を有するポリオレフィンを製造する工程 (A) と、

【0008】

## 【化4】



〔式 (II) 中の $\text{P}$ は、一般式 (I) における $\text{P}$ の定義と同一である〕  
前記工程 (A) で得られたポリオレフィン鎖 $\text{P}$ の末端水酸基をアクリロイル基またはメタクリロイル基に変換する工程 (B) を順次実施することにより製造できる。

【0009】

末端に水酸基を有するポリオレフィンの製造

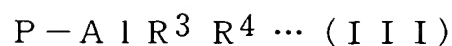
ポリオレフィン鎖 $\text{P}$ の末端に水酸基を有するポリオレフィンは、例えばオレフィン重合触媒の存在下に末端修飾ポリオレフィンを製造し、次いで該末端修飾ポリオレフィンの末端基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解するか、または、該末端修飾ポリオレフィンの末端基を、加溶媒分解により官能基を形成する構造を与える化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより製造することができる。

以下、末端修飾ポリオレフィンの製造および該末端修飾ポリオレフィンを末端に水酸基を有するポリオレフィン (II) に変換する工程に分けて詳述する。

〔末端修飾ポリオレフィンの製造〕

末端修飾ポリオレフィンは、例えば次の一般式 (III) を有する。





(式中、Pは $CH_2=CHR^2$ で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup>は、炭素原子数1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。)

まず、一般式(III)で表される末端修飾ポリオレフィンに代表される末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるオレフィン重合触媒について説明する。末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるオレフィン重合触媒は、従来公知のいずれの触媒であってもよい。従来公知の触媒としては、例えばマグネシウム担持型チタン触媒、メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒などが挙げられる。以下これらの触媒について述べる。

#### 【0010】

[マグネシウム担持型チタン触媒]

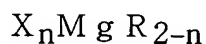
例として固体状チタン触媒成分(a)および有機金属化合物触媒成分(b)とからなる重合触媒について述べる。

#### 【0011】

[固体状チタン触媒成分(a)]

オレフィン重合触媒を形成する固体状チタン触媒成分(a)は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体(i)を接触させることにより調製することができる。

マグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下式で表される有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、nは $0 \leq n < 2$ であり、Rは水素または炭素原子数1～20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが0である場合2個のRは同一でも異なってもよい。Xはハロゲンである。このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム

ム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハイドライド、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

### 【0012】

その他、金属マグネシウムを用いることもできる。還元能を有しないマグネシウム化合物としては、体的に、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジ-n-オクトキシマグネシウム、ジ-2-エチルヘキソキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム；ジフェノキシマグネシウム、ジ-メチルフェノキシマグネシウム、フェノキシメチルフェノキシマグネシウムなどのジアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。

### 【0013】

これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。

#### 【0014】

上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(i)を用いて液体状態にすることができる。この電子供与体(i)としては、アルコール類、エステル類、エーテル類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシラン類などの含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体などが挙げられる。

#### 【0015】

具体的には、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数1～18のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類；2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシプロパノール、3-エトキシプロパノール、1-メトキシブタノール、2-メトキシブタノール、2-エトキシブタノールなどのアルコキシアルコール類などが挙げられる。

#### 【0016】

エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、

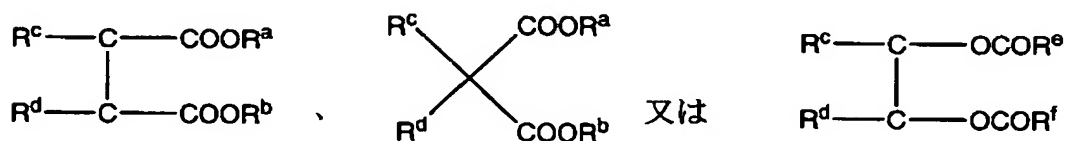
安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数 2 ～ 18 の有機酸エステル；チタン酸エステル、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステル、ジルコニウム酸エステルなどの金属酸エステル；オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸*n*-プロピル、オルトチタン酸*i*-プロピル、オルトチタン酸*n*-ブチル、オルトチタン酸*i*-ブチル、オルトチタン酸*n*-アミル、オルトチタン酸 2-エチルヘキシル、オルトチタン酸*n*-オクチル、オルトチタン酸フェニル、オルトチタン酸シクロヘキシルなどのオルトチタン酸エステル；ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸*n*-プロピル、ポリチタン酸*i*-プロピル、ポリチタン酸*n*-ブチル、ポリチタン酸*i*-ブチル、ポリチタン酸*n*-アミル、ポリチタン酸 2-エチルヘキシル、ポリチタン酸*n*-オクチル、ポリチタン酸フェニル、ポリチタン酸シクロヘキシルなどのポリチタン酸エステル；チタン酸エステルのチタンをバナジウム、ニオブまたはジルコニウムに置換えたバナジン酸エステル、ニオブ酸エステル、ジルコニウム酸エステルなどが挙げられる。

## 【0017】

さらにエステル類として、下記式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルが挙げられる。

## 【0018】

## 【化 5】



(式中、 $R^a$  は置換または非置換の炭化水素基、 $R^b$ 、 $R^e$ 、 $R^f$  は水素原子または置換または非置換の炭化水素基、 $R^c$ 、 $R^d$  は、水素原子あるいは置換または非置換の炭化水素基を示し、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 $R^c$  と  $R^d$  とは互いに連結されて環状構造を形成し

ていてもよい。炭化水素基  $R^a \sim R^f$  が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、例えばC-O-C、COOR、COOH、OH、SO<sub>3</sub>H、-C-N-C-、NH<sub>2</sub>などの基を有する。)

このような多価カルボン酸エステルとして具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

### 【0019】

上記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルの好ましい具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジアリール、 $\alpha$ -メチルグルタル酸ジイソブチル、 $\beta$ -メチルグルタル酸ジイソプロピル、メチルマロン酸ジイソブチル、エチルマロン酸ジブチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジブチル、フェニルマロン酸ジブチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジブチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸 *n*-ブチル、メチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、フマル酸ジ 2-エチルヘキシル、シクロヘキセンカルボン酸ジ *n*-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ *n*-ブチル、フタル酸ジ *n*-ヘプチル、フタル酸ジ *n*-オクチル、フタル酸ジ 2-エチルヘキシル、フタル酸ジ(2-メチルペンチル)、フタル酸ジ(3-メチルペンチル)、フタル酸ジ(4-メチルペンチル)、フタル酸ジ(2,3-ジメチルブチル)、フタル酸ジ(3-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(4-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(5-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(3-エチルペンチル)、フタル酸ジ(3,4-ジメチルペンチル)、フタル酸ジ(2,4-ジメチルペンチル)、フタル酸ジ(2-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(2-メチルオクチル)、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、これらフタル酸ジエステルの混合物、ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフタレンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、3,4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル

、セバシン酸ジブチルなどが挙げられる。

### 【0020】

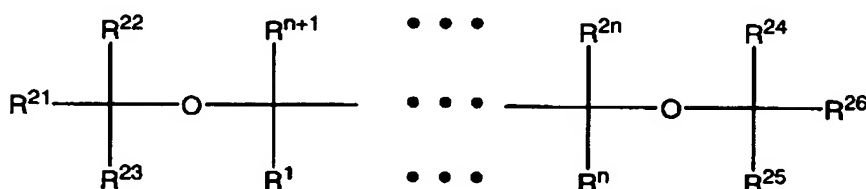
特に好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。

### 【0021】

エーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数2～20のエーテルが挙げられる。さらにエーテル類としてとしては、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物（以下「ポリエーテル化合物」ということがある）が挙げられる。このポリエーテル化合物としては、エーテル結合間に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、硫黄あるいはこれらから選択される2種以上である化合物などを挙げることができる。このうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基が結合しており、2個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、例えば下記式で示されるポリエーテルが挙げられる。

### 【0022】

#### 【化6】



（式中、nは $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $\text{R}^1 \sim \text{R}^{26}$ 、好ましくは $\text{R}^1 \sim \text{R}^{20}$ は共同

してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい。)

このようなポリエーテル化合物として具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-

ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス (p-メチルフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス (p-クロロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス (p-フルオロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス (メトキシメチル) シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1,1-ビス (ジメトキシメチル) シクロヘキサン、1,1-ビス (メトキシメチル) ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン



、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

### 【0023】

またポリエーテルとしては、トリス (p-メトキシフェニル) ホスフィン、メチルフェニルビス (メトキシメチル) シラン、ジフェニルビス (メトキシメチル) シラン、メチルシクロヘキシルビス (メトキシメチル) シラン、ジ-t-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、i-プロピル-t-ブチルビス (メトキシメチル) シランなどを挙げる事ができる。

このようなポリエーテル化合物の中では、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (シクロヘキシルメチル) 1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

### 【0024】

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6～20のフェノールが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数3～15のケトンが挙げられる。

アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数2～15のアルデヒドが挙げられる。有機酸ハライド類としては、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数2～15の酸ハライドが挙げられる。

酸アミド類としては、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド

、トリイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミドが挙げられる。酸無水物類としては、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などが挙げられる。アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどが挙げられる。

ピリジン類としては、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどが挙げられる。これらの電子供与体 (i) は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうちでも、アルコール類、アルコキシアルコール類、金属酸エステル類が特に好ましく用いられる。固体状マグネシウム化合物の電子供与体 (i) による可溶化反応は、固体状マグネシウム化合物と電子供与体 (i) とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この際、接触温度は0～200℃、好ましくは20～180℃、より好ましくは50～150℃である。

また上記可溶化反応では、炭化水素溶媒等を共存させてもよい。このような炭化水素溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類などが用いられる。

#### 【0025】

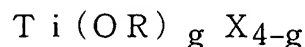
固体状チタン触媒成分 (a) の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分 (a) 中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形で存在することが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物を含むことが好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化

マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムを含むことが好ましい。

### 【0026】

チタン化合物としては、4 価のチタン化合物が好ましく用いられる。このような四価のチタン化合物としては、次式で示される化合物が挙げられる。



式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$  である。このような化合物として具体的には、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiI}_4$  などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$  などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$  などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$  などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$  などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

### 【0027】

これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。またチタン化合物は、芳香族炭化水素とともに用いたり、あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素で希釈して用いてもよい。固体状チタン触媒成分 (a) は、上記のようなマグネシウム化合物と、前述したようなチタン化合物および必要に応じて電子供与体 (ii) を接触させることにより形成される。

### 【0028】

固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際には電子供与体 (ii) を用いることが好ましく、電子供与体 (ii) としては、下記のような酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、有機酸エステル類、ポリエーテル類などが用いられる。

## 【0029】

具体的には、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数2～15の酸ハライド類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数2～18の有機酸エステル類が挙げられる。

## 【0030】

また有機酸エステル類としては、上述したような多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。さらに電子供与体(ii)としては、上述したようなポリエーテルが挙げられる。

## 【0031】

ポリエーテルとしては、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。

## 【0032】

電子供与体(ii)としては、有機酸エステル類およびポリエーテルが好ましく、芳香族ジエステル類およびポリエーテルがより好ましく用いられる。上記のよ

うな電子供与体 (ii) は 2 種以上併用することもできる。また上記に例示されたような電子供与体は、最終的に固体状チタン触媒成分 (a) 中に含まれていればよい。したがって固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際には、上記に例示されたような化合物そのものを必ずしも用いなくてもよく、固体状チタン触媒成分 (a) を調製する過程でこれらの化合物を生成しうる他の化合物を用いてもよい。この際も、2 種以上の電子供与体 (ii) が生成するように他の化合物を用いることもできる。

#### 【0033】

これらの電子供与体 (ii) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0034】

また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体 (ii) を接触させる際に、下記のような粒子状担体を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分 (a) を調製することもできる。

#### 【0035】

このような担体としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ などの無機担体、スチレンージビニルベンゼン共重合体などの有機担体などが挙げられる。これら担体の中でも、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_2\text{O}$ などが好ましく挙げられる。

#### 【0036】

なお上記の成分は、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

#### 【0037】

[固体状チタン触媒成分 (a) の調製]

固体状チタン触媒成分 (a) は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体 (ii) を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。

#### 【0038】

これら固体状チタン触媒成分 (a) の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

- (1) マグネシウム化合物、電子供与体 (ii) および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機アルミニウム化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。
- (2) マグネシウム化合物と電子供与体 (ii) からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。
- (3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体 (ii) を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機アルミニウム化合物と接触反応させてもよい。
- (4) マグネシウム化合物、電子供与体 (ii)、場合によってはさらに炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。
- (5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体 (ii)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。
- (6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。
- (7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。
- (8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。
- (9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体 (ii) からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。
- (10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体 (ii) からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。
- (11) マグネシウム化合物と、電子供与体 (ii) と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体 (ii) および／また

は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

(12)還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体 (ii) の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体 (ii) およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(15)マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体 (ii) と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体 (ii) とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(16)マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および／または接触・反応時に電子供与体 (ii) や、反応助剤を用いることが好ましい。

(17)上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18)金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体 (ii) およびチタン化合物と接触させる方法。

(19)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体 (ii) と反応させる方法。

(20)マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体 (ii) とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい

。(21)還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いで、電子供与体 (ii) およびチタン化合物を反応させる方法。

#### 【0039】

固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物 1 モル当り、チタン化合物は 0.01～1000 モル、好ましくは 0.1～200 モルの量で用いられる。必要に応じて用いられる電子供与体 (ii) はマグネシウム化合物 1 モル当り、0.01～5 モル、好ましくは 0.1～1 モルの量で用いられる。

#### 【0040】

このようにして得られる固体状チタン触媒成分 (a) は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを含有している。この固体状チタン触媒成分 (a) において、ハロゲン／チタン（原子比）は約 2～200、好ましくは約 4～100 であり、電子供与体／チタン（モル比）は約 0.01～100、好ましくは約 0.2～10 であり、マグネシウム／チタン（原子比）は約 1～100、好ましくは約 2～50 であることが望ましい。

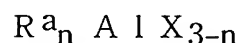
#### 【0041】

[有機金属化合物触媒成分 (b)]

有機金属化合物触媒成分 (b) は、周期表第 13 族から選ばれる金属を含むものが好ましく、中でも、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、1 族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物などを好ましく挙げることができる。

#### 【0042】

有機アルミニウム化合物としては、例えば下記式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



（式中、 $R^a$  は炭素原子数 1～12 の炭化水素基であり、X はハロゲンまたは水



素であり、 $n$ は1～3である。)

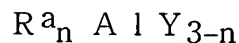
$R^a$  は、炭素原子数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

#### 【0043】

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

#### 【0044】

また有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることもできる。



上記式において、 $R^a$  は上記と同様であり、 $Y$ は $-\text{OR}^b$  基、 $-\text{OSiR}^c_3$  基、 $-\text{OAlR}^d_2$  基、 $-\text{NR}^e_2$  基、 $-\text{SiR}^f_3$  基または $-\text{N}(\text{R}^g)\text{AlR}^h_2$  基であり、 $n$ は1～2であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  および $R^h$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり

、 $R^e$  は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^f$  および  $R^g$  はメチル基、エチル基などである。

#### 【0045】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物を例示できる。

(i)  $R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii)  $R^a_n Al (OSiR^c)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、 $Et_2Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiEt_3)$  など、(iii)  $R^a_n Al (OAlR^d)_2$  で表される化合物、例えば、 $Et_2Al OAl Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al OAl (iso-Bu)_2$  など、(iv)  $R^a_n Al (NR^e)_2$  で表される化合物、例えば、 $Me_2Al NEt_2$ 、 $Et_2Al NHMe$ 、 $Me_2Al NHEt$ 、 $Et_2Al N (Me_3Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al N (Me_3Si)_2$  など、(v)  $R^a_n Al (SiR^f)_3$  で表される化合物、例えば、 $(iso-Bu)_2Al SiMe_3$  など、(vi)  $R^a_n Al [N(R^g) - AlR^h_2]_{3-n}$  で表される化合物、例えば、 $Et_2Al N (Me) - Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al N (Et) Al (iso-Bu)_2$  など。

#### 【0046】

またこれに類似した化合物、例えば酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。より具体的には、 $(C_2H_5)_2Al OAl (C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Al OAl (C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$ 、など、さらにメチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類（有機アルミニウムオキシ化合物）を挙げることができる。

#### 【0047】

また、下記式の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

$R^a Al XY$  ( $R^a$ 、 $X$ 、 $Y$  は上記と同様である)

有機ホウ素化合物としては、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチ

ルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロン、テキシルボラン、ジシクロヘキシルボラン、ジシamilボラン、ジイソピノカンフェニルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、カテコールボラン、B-ブromo-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ボラン-トリエチルアミン錯体、ボラン-メチルスルフィド錯体などが挙げられる。

#### 【0048】

また、有機ホウ素化合物としてイオン性化合物を使用してもよい。このような化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (o,p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレートなどが挙げられる。

#### 【0049】

1 族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。

$M^1AlR^j_4$  ( $M^1$  は Li、Na、K であり、 $R^j$  は炭素原子数 1 ~ 15 の炭化水素基である) 具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  などが挙げられる。

#### 【0050】

有機ホウ素化合物および 1 族元素とホウ素との錯アルキル化物としては、前述の有機アルミニウム化合物および 1 族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物のアルミニウムをホウ素で置換した構造の化合物が挙げられる。

## 【0051】

オレフィン重合触媒は、前記固体状チタン触媒成分 (a)、前記有機金属化合物触媒成分 (b) に加えて前記電子供与体 (ii) および／または下記電子供与体 (iii) を含んでいてもよい。

## 【0052】

電子供与体 (iii) としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物が挙げられる。



(式中、R および R' は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$  である)

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス (β-

メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなど。

#### 【0053】

これらのうち、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

#### 【0054】

さらに、電子供与体(iii)として、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換ピペリジン類、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリスプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリスブチル

ホスファイト、ジエチル $n$ -ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。上記のような電子供与体 (iii) は、1 種単独または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0055】

##### [メタロセン系触媒]

次にメタロセン触媒の一例について説明する。末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるメタロセン触媒に制限はないが、それ自体公知のメタロセン系触媒が挙げられる。公知のメタロセン系触媒としては、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属の化合物が挙げられ、使用条件下で液状のものでも固体状のものでも使用することができる。また、これらは単一化合物である必要はなく、他の化合物に担持されていてもよいし、他の化合物との均質混合物であってもよく、さらに他の化合物との錯化合物や複化合物であってもよい。

#### 【0056】

前記のメタロセン化合物は単独で用いても 2 種類以上を組み合わせ用いてもよく、前述の固体状チタン触媒成分 (a) と組み合わせ用いてもよい。前記のメタロセン化合物は、前述の有機金属化合物触媒成分 (b) と組み合わせ使用することができる。以下にメタロセン触媒の一例について説明する。

#### 【0057】

メタロセン系触媒は、例えば、(c) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第 4 族の遷移金属化合物（以下「メタロセン化合物 (c)」と記載することがある。）と、(d) 有機アルミニウムオキシ化合物と、必要に応じて、(e) 粒子状担体とから形成される。

#### 【0058】

##### [メタロセン化合物 (c)]

メタロセン化合物 (c) は、下記式 (1) で表される。

$ML_x \cdots (1)$

式中、Mは周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

#### 【0059】

Lは遷移金属原子に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子以外のLは、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO<sub>3</sub>R基（ただしRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の炭化水素基である。）、ハロゲン原子または水素原子であり、xは遷移金属原子の原子価を満たす数である。

#### 【0060】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む配位子としては、例えば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが例示できる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

#### 【0061】

上記一般式(1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合していてもよい。

#### 【0062】

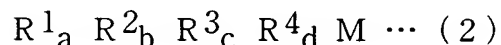
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとしては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

#### 【0063】

またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。SO<sub>3</sub>Rで表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

#### 【0064】

このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含むメタロセン化合物(c)は、例えば遷移金属原子の原子価が4である場合、より具体的には下記式(2)で示される。



式中、Mは上記一般式(1)中のMと同じ遷移金属原子であり、R<sup>1</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO<sub>3</sub>R基、ハロゲン原子または水素原子であり、aは1以上の整数であり、a + b + c + d = 4である。

#### 【0065】

上記式(2)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうち少なくとも2個例えばR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基



はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されている。以下に、

#### 【0066】

またR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO<sub>3</sub>R、ハロゲン原子または水素原子である。以下に、Mがジルコニウムであるメタロセン化合物について具体的な化合物を例示する。

#### 【0067】

ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジブromid、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブromid、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフル

オロメタンスルホナト)、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエ

ニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

#### 【0068】

なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、iso-、sec-、tert-などの異性体を含む。メタロセン化合物 (c) として、上記のようなジルコニウム化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。

#### 【0069】

これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。メタロセン化合物 (c) としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

#### 【0070】

[有機アルミニウムオキシ化合物 (d)]

有機アルミニウムオキシ化合物 (d) としては、具体的に、従来公知のアルミノキサンおよび特開平2-276807号公報に開示されているようなベンゼン不溶性アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。このような従来公知のアルミノキサンは、後述するような (b-2) 有機アルミニウム化合物から例えば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などを懸濁した炭化水素媒体に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水（水、氷または水蒸気）を作用させて上記媒体の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物にジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

#### 【0071】

なお回収されたアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。有機アルミニウムオキシ化合物（d）は、少量のアルミニウム以外の金属成分を含有していてもよい。

#### 【0072】

[粒子状担体（e）]

必要に応じて用いられる粒子状担体（e）として具体的に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ などの無機担体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂（有機担体）を用いることができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ が好ましい。これらは、2種以上組み合わせて用いることもできる。

#### 【0073】

メタロセン系触媒がメタロセン化合物（c）と、有機アルミニウムオキシ化合物（d）と、粒子状担体（e）とからなる固体状メタロセン系触媒である場合には、該固体状触媒は、従来公知の方法により、上記のようなメタロセン化合物（c）および有機アルミニウムオキシ化合物（d）を、粒子状担体（e）に担持させて形成される。

#### 【0074】

また、固体状メタロセン系触媒は、メタロセン化合物（c）および有機アルミニウムオキシ化合物（d）とともに、下記のような有機アルミニウム化合物（b-2）を粒子状担体（e）に担持させて形成しても良い。固体状メタロセン系触

媒を調製するに際して、メタロセン化合物 (c) (遷移金属原子換算) は、粒子状担体 (e) 1 g 当たり、通常 0.001~1.0 ミリモル、好ましくは 0.01~0.5 ミリモルの量で、有機アルミニウムオキシ化合物 (d) は、通常 0.1~100 ミリモル、好ましくは 0.5~20 ミリモルの量で用いられる。

#### 【0075】

固体状メタロセン系触媒は、粒径が通常 1~300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10~100  $\mu\text{m}$  である。また固体状メタロセン系触媒は、上記のような触媒成分とともに、必要に応じて電子供与体、反応助剤などのオレフィン重合に有用な他の成分を含んでいてもよい。

#### 【0076】

なお本発明で用いられる固体状メタロセン系触媒は、上記のような固体状メタロセン系触媒に、オレフィンが予備重合されていてもよい。上記のようなメタロセン系触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際しては、このメタロセン系触媒とともに、下記のような有機アルミニウム化合物 (b-2) を用いることもできる。

#### 【0077】

有機アルミニウム化合物 (b-2) として用いられ、また上記のような有機アルミニウムオキシ化合物 (d) の溶液を製造する際にも用いられる有機アルミニウム化合物 (b-2) としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドな

どのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

#### 【0078】

これらのうち、トリアルキルアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。また有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

$(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

これらは、2種以上の組み合わせであってもよい。

#### 【0079】

なお有機アルミニウム化合物 (b-2) は、少量のアルミニウム以外の金属成分を含有していてもよい。有機アルミニウム化合物 (b-2) は、メタロセン化合物 (c) および有機アルミニウムオキシ化合物 (d) とともに粒子状担体 (e) に担持させる場合には、固体状メタロセン系触媒 (遷移金属原子換算) 1 モルに対して、通常 1 ~ 300 モル、好ましくは 2 ~ 200 モルの量で用いられる。

#### 【0080】

##### [ポストメタロセン触媒]

次にポストメタロセン触媒について説明する。ポストメタロセン触媒は、窒素原子または、酸素原子を配位子中に含有する遷移金属錯体であり、末端修飾ポリオレフィンの製造に用いられるポストメタロセン触媒に制限はないが、従来公知のものが、好ましく使用される。

ポストメタロセン触媒の例としては、以下の文献に記載されているような遷移金属錯体が挙げられる。

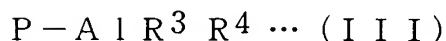
- 1) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 (1995)
- 2) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 118, 267 (1996)
- 3) D. H. McConville et al., Macromolecules, 29, 5241 (1996)
- 4) R. F. Jordan et al., Organometallics, 16, 3282 (1997)
- 5) R. H. Grubbs et al., Organometallics, 17, 3149 (1998)

- 6) S.Collins et al., Organometallics, 18, 2731(1999)
- 7) M.S.Eisen et al., Organometallics, 17, 3155(1998)
- 8) M.S.Eisen et al., J. Am. Chem. Soc., 120, 8640(1998)
- 9) R.F.Jordan et al., J. Am. Chem. Soc., 119, 8125(1997)
- 10) K.Hakala et al., Macromol. Rapid Commun., 18, 634(1997)

上記ポストメタロセン触媒は、単独で用いても 2 種類以上を組み合わせ用いてもよく、前述の固体状チタン触媒成分 (a) やメタロセン化合物 (c) などの他のオレフィン重合触媒と組み合わせてもよい。また、上記のポストメタロセン触媒は、前述の有機金属化合物触媒成分 (b) と組み合わせ使用することができる。

#### 【0081】

下記一般式 (I I I) で表される末端修飾ポリオレフィン、例えば上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に製造される。



式中、P は  $CH_2 = CHR^2$  で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup> は、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。

#### 【0082】

このような  $CH_2 = CHR^2$  で示されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、デセンなどが挙げられる。

#### 【0083】

炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシルなどが挙げられる。P は、重量平均分子量が 1,000 ~ 10,000 の範囲にあることが好ましい。また P は、 $M_w / M_n$  が 1.5 以上、好ましくは 1.8 以上、特に好ましくは 2 以上のポリオレフィン鎖である。

#### 【0084】

上記一般式 (I I I) で表される末端修飾ポリオレフィン、溶媒懸濁重合法、液体状オレフィンを溶媒とする懸濁重合法などによって製造される。溶媒懸濁重合を実施する際には、重合溶媒として、重合不活性な炭化水素を用いることができる。この際用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、またはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

#### 【0085】

マグネシウム担持型チタン触媒系を用いる場合、重合系内においては、固体状チタン触媒成分 (a) またはその予備重合触媒は、重合容積 1 リットル当りチタン原子に換算して、通常は約 0.0001 ~ 50 ミリモル、好ましくは約 0.001 ~ 10 ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分 (b) は、該触媒成分 (b) 中の金属原子が、重合系中の固体状チタン触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モルに対し、通常 1 ~ 2000 モル、好ましくは 2 ~ 1000 モルの量で用いられる。電子供与体 (iii) は、有機金属化合物触媒成分 (b) の金属原子 1 モルに対し、通常 0.001 モル ~ 10 モル、好ましくは 0.01 モル ~ 5 モルの量で用いられる。

#### 【0086】

触媒としてメタロセン系触媒を用いる場合には、重合系内のメタロセン化合物 (c) の濃度は、重合容積 1 リットル当り、通常 0.00005 ~ 0.1 ミリモル、好ましくは 0.0001 ~ 0.05 ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物 (d) は、メタロセン化合物 (c) 中の遷移金属原子 (M) に対するアルミニウム原子 (Al) のモル比 (Al/M) で、5 ~ 1000、好ましくは 10 ~ 400 となるような量で用いられる。また有機アルミニウム化合物 (b-2) が用いられる場合には、メタロセン化合物 (c) 中の遷移金属原子 1 モルに対して、通常約 1 ~ 300 モル、好ましくは約 2 ~ 200 モルとなるよう



な量で用いられる。

#### 【0087】

重合工程における、水素濃度はモノマー 1 モルに対して 0～0.01 モル、好ましくは 0～0.005 モル、より好ましくは 0～0.001 モルの量であることが好ましい。オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施することができる。懸濁重合の反応溶媒としては、前述の不活性溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。重合温度は、通常、70℃以上、好ましくは 80～150℃、より好ましくは 85～140℃、特に好ましくは 90～130℃の範囲であり、圧力は、通常、常圧～10MPa、好ましくは常圧～5MPaに設定される。重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができ、2 段以上に分けて行う場合は、反応条件は同じであっても異なっているてもよい。

#### 【0088】

〔末端修飾ポリオレフィンを末端水酸基含有ポリオレフィンに変換する工程〕

このようにして製造された上記一般式 (I I I) で表される末端修飾ポリオレフィンは通常スラリーとして得られる。次に、①得られた末端修飾ポリオレフィンの  $-A1R^3R^4$  基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行い、次いで加溶媒分解するか、または、②得られた末端修飾ポリオレフィンの  $-A1R^3R^4$  基を、加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行い、次いで加溶媒分解することにより下記一般式 (I I) で表されるポリオレフィンを製造する。

#### 【0089】

$P-OH \cdots (I I)$

式中、Pは前記と同様である。官能基構造を有する化合物としては、ハロゲンガス、メチルクロロホルミエート、フタル酸クロライドなどが挙げられる。また、加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物としては、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などが挙げられる。

#### 【0090】

上記のようにして得られた末端修飾ポリオレフィンの $-A_1R^3R^4$ 基と、官能基構造を有する化合物または加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応は、通常 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で、 $0\sim 100$ 時間、好ましくは $0.5\sim 50$ 時間行われる。置換反応を行った後、加溶媒分解する際の温度は、通常 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度であり、加溶媒分解時間は、 $0\sim 100$ 時間、好ましくは $0.5\sim 50$ 時間である。加溶媒分解に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、水などが挙げられる。

#### 【0091】

また、末端に水酸基を有するポリオレフィン、片末端が不飽和結合であるポリオレフィンと、13族元素を含む化合物、例えば有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物とを反応させて、上記一般式(I I I)で表される末端修飾ポリオレフィンとし、次いで上記のようにして末端を水酸基に変換することによっても製造することができる。

#### 【0092】

片末端が不飽和結合であるポリオレフィン(末端不飽和ポリオレフィン)は、例えば上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に炭素原子数 $2\sim 20$ のオレフィンを重合または共重合させて製造することができる。炭素原子数 $2\sim 20$ のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが好ましく用いられる。

#### 【0093】

オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施することができる。重合形態としては、懸濁重合の反応形態を採ることが好ましく、この時の反応溶媒としては、不活性炭化水素溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

#### 【0094】

この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの

脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

#### 【0095】

触媒としてマグネシウム担持型チタン触媒系を用いて末端不飽和ポリオレフィンを製造する場合には、固体状チタン触媒成分（a）またはその予備重合触媒は、重合容積 1 リットル当りチタン原子に換算して、通常は約 0.001～100 ミリモル、好ましくは約 0.005～20 ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分（b）は、該触媒成分（b）中の金属原子が、重合系中の固体状チタン触媒成分（a）中のチタン原子 1 モルに対し、通常約 1～2000 モル、好ましくは約 2～500 モルとなるような量で用いられる。電子供与体（iii）は、有機金属化合物触媒成分（b）の金属原子 1 モルに対し、通常 0.001 モル～10 モル、好ましくは 0.01 モル～5 モルの量で用いられる。

#### 【0096】

重合工程における、水素濃度は通常モノマー 1 モルに対して 0～0.25 モル、好ましくは 0～0.20 モル、より好ましくは 0～0.15 の量である。マグネシウム担持型チタン触媒系を用いた場合の重合温度は、通常約 20～300℃、好ましくは約 50～150℃の範囲であり、重合圧力は、0.01～10 MPa、好ましくは 0.05～5 MPa の範囲である。

#### 【0097】

触媒としてメタロセン系触媒を用いて末端不飽和ポリオレフィンを製造する場合には、重合系内のメタロセン化合物（c）の濃度は、重合容積 1 リットル当り、通常 0.00005～0.1 ミリモル、好ましくは 0.0001～0.05 ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物（d）は、メタロセン化合物（c）中の遷移金属原子（M）に対するアルミニウム原子（Al）のモル比（Al/M）で、5～10000、好ましくは 10～4000 となるような量で用いられる。また有機アルミニウム化合物（b-2）が用いられる場合には、メ

タロセン化合物 (c) 中の遷移金属原子 1 モルに対して、通常約 1 ～ 300 モル、好ましくは約 2 ～ 200 モルとなるような量で用いられる。

#### 【0098】

メタロセン系触媒を用いた場合の重合温度は、通常温度が  $-20 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$  の範囲であり、重合圧力は 0 を超えて 8 MPa、好ましくは 0 を超えて 5 MPa の範囲である。オレフィン重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて 2 段以上に分けて行うこともできる。オレフィン重合では、オレフィンの単独重合体を製造してもよく、また 2 種以上のオレフィンからランダム共重合体を製造してもよい。

#### 【0099】

このようにして得られた末端不飽和ポリオレフィンと 13 族元素を含む化合物を反応させて 13 族元素が結合した末端に変換する。なお、得られたポリオレフィンが、片末端に 13 族元素が結合したものと、片末端が不飽和結合末端であるものとの混合物である場合にも、必要に応じて、片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンの末端を 13 族元素が結合した末端に変換してもよい。

#### 【0100】

反応に用いられる 13 族元素を含む化合物は、前述の有機金属化合物触媒成分 (b) として例示した化合物の中から選ばれ、有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物として例示した化合物が好ましく用いられる。中でも、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライドまたは 1 つ以上の水素-ホウ素結合を有するホウ素化合物であることがより好ましく、有機アルミニウムとしてはジアルキルアルミニウムハイドライドが特に好ましく、有機ホウ素化合物としては 9-ボラビシクロ [3,3,1] ノナンが特に好ましい。

#### 【0101】

片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンと、13 族元素を含む化合物との反応は、例えば以下のようにして行われる。

①末端がビニリデン基であるポリプロピレン 0.1 ～ 50 g と、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの 0.01 ～ 5 モル/リットル-オクタン溶液を 5 ～ 1

000ミリリットルとを混合し、0.5～6時間還流させる。

②末端がビニリデン基であるポリプロピレン0.1～50gと、5～1000ミリリットルの無水テトラヒドロフランと、0.1～50ミリリットルの9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナンの0.05～10モル/リットルテトラヒドロフラン溶液とを混合し、20～65℃で0.5～24時間攪拌する。

#### 【0102】

以上のようにして、片末端修飾ポリオレフィンが製造される。得られたポリオレフィンの片末端には13族元素が結合しており、該13族元素はアルミニウムであることが好ましい。

#### 【0103】

末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンの製造  
一般式 (I) で表される、末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンは、一般式 (II) で表される末端に水酸基を有するポリオレフィンとアクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることにより得られる。

#### 【0104】

末端に水酸基を有するポリオレフィンとアクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸との反応は、例えば以下のようにして行われる。

- ①トリエチルアミン等の塩基存在下、末端に水酸基を有するポリオレフィンをアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等のアクリル酸ハライドまたはメタクリル酸ハライドと反応させる方法。
- ②酸触媒の存在下、末端に水酸基を有するポリオレフィンをアクリル酸またはメタクリル酸と反応させる方法。

#### 【0105】

反応に際し、アクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸は、ポリオレフィン末端の水酸基1モルに対し、0.1～1000モル、好ましくは0.2～500モルの範囲で用いられる。反応温度は、通常100～150℃、好ましくは0～120℃であり、反応時間は通常0.1～4

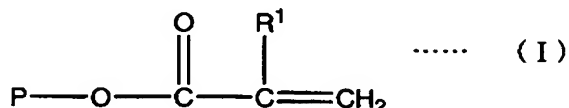
8時間、好ましくは0.5～12時間である。

【0106】

このようにして下記一般式（I）で表される末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンが製造される。

【0107】

【化7】



式中（I）中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{P}$ は $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ （ $\text{R}^2$ は炭素原子数が1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子）で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖を示す。またこの末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンは、 $\text{Mw}/\text{Mn}$ が1.5以上、好ましくは1.8以上、特に好ましくは2以上である。

【0108】

【実施例】 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

〔末端修飾エチレン-プロピレン共重合体の合成〕

十分に窒素置換した内容積1Lのガラス製オートクレーブに精製トルエン800mlを入れ、エチレン10リットル/h、プロピレン90リットル/hを吹き込むことにより液相および気相を飽和させた。その後、50℃にてMAOをAl換算で10ミリモルおよびジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド0.01ミリモルを加えて重合を開始した。常圧下、50℃で120分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応液を1N塩酸水溶液300mlで3回洗浄し、さらに水200mlで2回洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ガラスフィルター（G3）でろ過して硫酸マグネシウムを除去した。ろ液を濃縮し、得られたオイル状物質を10時間真空乾燥して

無色透明のオイル状エチレン-プロピレン共重合体（以下の説明では、EPRと略記する。）140.4 gを得た。該ポリマーの分子量（EPR換算）をGPCにより測定したところ、 $M_w$ が2170、 $M_n$ が520、 $M_w/M_n$ は4.2であった。また、IR分析により該ポリマーのプロピレン含量は48mol%であり、末端ビニリデン基は1000炭素当たり19.6個含まれていた。得られた末端ビニリデン基含有EPR50 gを充分窒素置換した500mlのガラス製反応器に入れ、トルエン250mlおよびジイソブチルアルミニウムヒドリド50mlを加えて110℃で6時間加熱撹拌を行った。このようにして末端修飾EPRを含むトルエン溶液を得た。

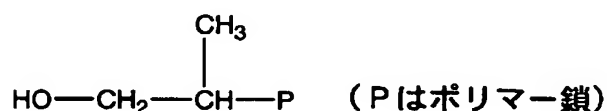
〔末端水酸基含有EPRの合成〕

上記にて得られたトルエン溶液を110℃に保ち、窒素ガスを乾燥空気に切り替え、該温度を保ちながら100リットル/hの流量で6時間供給しつづけた後、溶液を分液漏斗に移し、1N塩酸水溶液300mlで3回洗浄し、さらに水300mlで3回洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、ガラスフィルター（G3）でろ過し、ろ液を濃縮後、得られた黄色オイル状物質を10時間真空乾燥して47.0gのオイル状ポリマーを得た。該ポリマーの分子量（EPR換算）をGPCにより測定したところ、 $M_w$ が2200、 $M_n$ が520、 $M_w/M_n=4.3$ であった。

該ポリマー100mgを25℃で0.6mlの重クロロホルムに溶解させて得たサンプルを $^1\text{H-NMR}$ （日本電子製JEOL GSX-270）を用いて分析をおこなったところ、3.5ppmに水酸基に隣接するメチレン基に基づくシグナルが認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するEPRが存在することを確認した。また、積分値から水酸基含量は2.4mol%と算出された。

【0109】

【化8】



【0110】

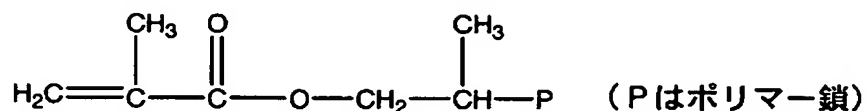
### [EPRマクロモノマーの合成]

充分窒素置換した100mlシュレンク管に、上記にて得られた末端水酸基含有EPR20gを入れ、トルエン20mlおよびトリエチルアミン2.7ml、メタクリル酸クロリド2.5mlを加えて室温で3.5時間攪拌した。得られた反応液を分液漏斗に移し、1N塩酸水溶液100mlで3回洗浄し、さらに水100mlで3回洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、ガラスフィルター(G3)でろ過し、ろ液を濃縮後、得られた黄色オイル状物質を10時間真空乾燥して21.1gの黄色オイル状ポリマーを得た。該ポリマーの分子量(EPR換算)をGPCにより測定したところ、 $M_w$ が2240、 $M_n$ が690、 $M_w/M_n = 3.3$ であった。

該ポリマー100mgを25℃で0.6mlの重クロロホルムに溶解させて得たサンプルを $^1\text{H-NMR}$ (日本電子製JEOLG SX-270)を用いて分析をおこなったところ、1.95ppmにメタクリロイル基のメチル基、3.8～4.2ppmにエステル基に隣接するメチレン基、5.5および6.1ppmにメタクリロイル基のビニル基のシグナルがそれぞれ認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するEPRマクロモノマーが存在することを確認した。また、積分値からメタクリロイル基含量は2.6mol%と算出され、原料の水酸基がほぼ定量的に変換されていることが判明した。

【0111】

【化9】



【0112】

〔実施例2〕

[末端修飾ポリエチレンの合成]

十分に窒素置換した内容積1Lのガラス製オートクレーブに精製デカン800mlを入れ、エチレン100リットル/hを吹き込むことにより液相および気相を飽和させた。その後、100℃にてMAOをAl換算で20ミリモルおよびジシ



クロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 0.02 ミリモルを加えて重合を開始した。常圧下、100℃で120分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応液をメタノール 1.5 リットルとアセトン 1.5 リットルの混合液中に投入し、少量の 1 N 塩酸水溶液を加えて攪拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別して液相部と分離し、80℃で10時間減圧乾燥した。以上の操作により白色ポリマー 24.6 g を得た。該ポリマーの分子量 (PE 換算) を GPC により測定したところ、 $M_w$  が 15,200、 $M_n$  が 5,300、 $M_w/M_n = 2.9$  であった。また、IR 分析により該ポリマー中に末端ビニル基は 1000 炭素当たり 1.1 個含まれていた。得られた末端ビニル基含有ポリエチレン 14.3 g を充分窒素置換した 1 リットルのガラス製反応器に入れ、デカン 750 ml および Al 換算で 6.25 ミリモルのジイソブチルアルミニウムヒドリドを加えて 110℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして末端修飾ポリエチレンを含むデカン溶液を得た。

[末端水酸基含有ポリエチレンの合成]

上記にて得られたデカン溶液を 110℃に保ち、窒素ガスを乾燥空気に切り替え、該温度を保ちながら 100 リットル/h の流量で 6 時間供給しつづけた後、反応スラリーをメタノール 1.5 リットルとアセトン 1.5 リットルの混合液中に投入し、少量の 1 N 塩酸水溶液を加えて攪拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別して液相部と分離し、80℃で10時間減圧乾燥した。以上の操作により白色ポリマー 13.3 g を得た。該ポリマーの分子量 (PE 換算) を GPC により測定したところ、 $M_w$  が 15,200、 $M_n$  が 5,300、 $M_w/M_n = 2.9$  であった。

該ポリマー 100 mg を 120℃で 0.6 ml の重オルトジクロロベンゼンに溶解させて得たサンプルを  $^1\text{H-NMR}$  (日本電子製 JEOL GSX-400) を用いて分析をおこなったところ、3.5 ppm に水酸基に隣接するメチレン基に基づくシグナルが認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するポリエチレンが存在することを確認した。また、積分値から OH 基含量は 0.17 mol % と算出された。

【0113】

## 【化10】



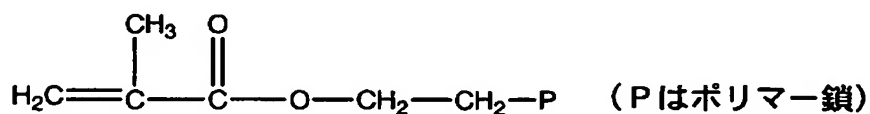
## 【0114】

[ポリエチレンマクロモノマーの合成]

充分窒素置換した100mlシュレンク管に、上記にて得られた末端水酸基ポリエチレン5.0gを入れ、トルエン20mlおよびトリエチルアミン0.7ml、メタクリル酸クロリド1.0mlを加えて80℃で3時間攪拌した。得られた反応液を300mlのメタノール中に投入し、少量の1N塩酸水溶液を加えて攪拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別して液相部と分離し、80℃で10時間減圧乾燥した。以上の操作により白色ポリマー4.9gを得た。該ポリマー50mgを120℃で0.6mlの重オルトジクロロベンゼンに溶解させて得たサンプルを<sup>1</sup>H-NMR（日本電子製J E O L G S X-270）を用いて分析をおこなったところ、4.3ppmにエステル基に隣接するメチレン基、5.6および6.2ppmにメタクリロイル基のビニル基のシグナルがそれぞれ認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するポリエチレンマクロモノマーが存在することを確認した。

## 【0115】

## 【化11】



## 【0116】

[実施例3]

[固体状チタン触媒成分(a)の調整]

無水塩化マグネシウム95.2g、デカン485mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.4gを140℃で4時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸22.2gを添加し、さらに、130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に

冷却した後、 $-20^{\circ}\text{C}$ に保持した四塩化チタン  $80\text{ ml}$  中にこの均一溶液の  $30\text{ ml}$  を  $45$  分間にわたって滴下装入した。液の温度を  $4$  時間かけて  $110^{\circ}\text{C}$  に昇温し、 $110^{\circ}\text{C}$  に達したところでジイソブチルフタレート  $2.0\text{ ml}$  を添加し、 $110^{\circ}\text{C}$  で  $2$  時間加熱した。次いで熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を  $110\text{ ml}$  の四塩化チタンにて再懸濁させた後、 $110^{\circ}\text{C}$  で  $2$  時間、加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、 $110^{\circ}\text{C}$  のデカンおよび室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した触媒成分 (a) はヘキサンスラリーとして保存したが、このうち一部を乾燥し、組成を調べたところ、チタン  $2.3\text{ wt}\%$ 、マグネシウム  $19.0\text{ wt}\%$ 、ジイソブチルフタレート  $11.8\text{ wt}\%$  であった。

#### [末端修飾ポリプロピレンの合成]

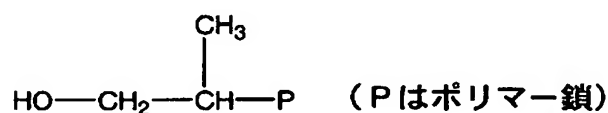
十分に窒素置換した内容積  $500\text{ mL}$  のガラス製オートクレーブに精製デカン  $400\text{ ml}$  を入れ、プロピレン  $100\text{ リットル/h}$  を吹き込むことにより液相および気相を飽和させた。その後、 $100^{\circ}\text{C}$  にてトリエチルアルミニウム  $10\text{ ミリモル}$ 、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン  $1.0\text{ ミリモル}$ 、およびチタン原子換算で  $0.2\text{ ミリモル}$  の前記の固体状チタン触媒成分 (a) をこの順に加えた。パージラインにとりつけたバブラー管から未反応ガスが出ないように、また、反応器内が減圧にならないように、プロピレンの流量を調節しながら  $100^{\circ}\text{C}$  で  $2$  時間重合した。次にプロピレンガスを窒素ガスに切り換えて、未反応のプロピレンガスをパージすることにより反応を終了し、末端修飾ポリプロピレンを含むデカンスラリーを得た。

#### [末端水酸基含有ポリプロピレンの合成]

上記にて得られたデカンスラリーを  $100^{\circ}\text{C}$  に保ち、乾燥空気を  $200\text{ リットル/h}$  の流量で流通させて、 $7$  時間反応させた。反応終了後、反応スラリーをメタノール  $2\text{ リットル}$  とアセトン  $2\text{ リットル}$  の混合液中に投入し、少量の  $1\text{ N}$  塩酸水溶液を加えて攪拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別して液相部と分離し、 $80^{\circ}\text{C}$  で  $10$  時間減圧乾燥した。以上の操作により白色ポリマー  $4.2\text{ g}$  を得た。該ポリマーの分子量 (PP換算) をGPCにより測定したところ、

M<sub>w</sub>が140,000、M<sub>n</sub>が11,100、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=12.6であった。  
また、IR分析を行ったところ、3640 cm<sup>-1</sup>に水酸基の伸縮振動に基づく吸収が確認され、該ポリマー中には確かに水酸基が含まれていることが確認された。  
すなわち、以下の構造を有するポリプロピレンが存在することを確認した。

## 【化12】



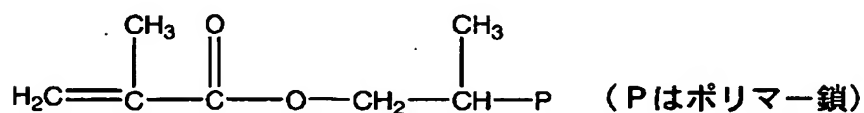
## 【0117】

## [ポリプロピレンマクロモノマーの合成]

充分窒素置換した100mlシュレンク管に、上記にて得られた末端水酸基含有ポリプロピレン1.0gを入れ、トルエン20mlおよびトリエチルアミン0.7ml、メタクリル酸クロリド1.0mlを加えて80℃で3時間攪拌した。得られた反応液を300mlのメタノール中に投入し、少量の1N塩酸水溶液を加えて攪拌した。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別して液相部と分離し、80℃で10時間減圧乾燥した。以上の操作により白色ポリマー0.9gを得た。該ポリマー50mgを120℃で0.6mlの重オルトジクロロベンゼンに溶解させて得たサンプルを<sup>1</sup>H-NMR（日本電子製J E O L G S X-270）を用いて分析をおこなったところ、4.1～4.2ppmにエステル基に隣接するメチレン基、5.6および6.2ppmにメタクリロイル基のビニル基のシグナルがそれぞれ認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するポリプロピレンマクロモノマーが存在することを確認した。

## 【0118】

## 【化13】



## 【0119】

## 【発明の効果】

ポリオレフィン製造用触媒として工業的に広く用いられている固体状チタン触媒やメタロセン触媒などに代表される遷移金属化合物を成分として含有する配位重合触媒により製造したポリオレフィンの末端に水酸基を導入し、さらにアクリロイル基またはメタクリロイル基を導入することによって、新規なポリオレフィンマクロモノマーを工業的に有利な方法で提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 様々な  $\alpha$ -オレフィンの単独重合体あるいは共重合体から成り、かつ広範な分子量領域をカバーし得るポリオレフィンマクロモノマーの開発、ならびに該マクロモノマーの効率的な製造法を提供すること。

【解決手段】 ポリオレフィン鎖の末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する新規なポリオレフィンマクロモノマーを、i) ポリオレフィン鎖の末端に水酸基を有するポリオレフィンを製造する工程と、ii) ポリオレフィン鎖の末端水酸基をアクリロイル基またはメタクリロイル基に変換する工程を順次実施することによって効率良く製造する。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 2 - 2 5 4 8 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

三井化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**